

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—212252

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 77/00

識別記号

庁内整理番号  
6820—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)12月27日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 耐塩化カルシウム性ポリアミド組成物

⑯ 特 願 昭56—97536

⑰ 出 願 昭56(1981)6月25日

⑱ 発 明 者 松岡康博

宇部市大字小串1978番地の6字  
部興産株式会社宇部カプロラク

タム工場内

⑲ 発 明 者

出口隆一

宇部市大字小串1978番地の6字  
部興産株式会社宇部カプロラク  
タム工場内

⑳ 出 願 人

宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

耐塩化カルシウム性ポリアミド組成物

2. 特許請求の範囲

(a) ナイロン6または66を65～95重量部、  
および

(b) ナイロン12, 11, 6・10および6・12  
から選ばれるナイロンを35～5重量部からなる  
ことを特徴とする耐塩化カルシウム性ポリアミド  
組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐塩化カルシウム性に優れた新規ポ  
リアミド組成物に関するものである。

ポリアミドは、広い範囲の工業的用途を有して  
おり、そのうちナイロン6, 66は、例えばラジ  
エータータンク、フューエルストレイナー、コネク  
ター、パワースティアリングオイルタンクなどの  
自動車部品としても広く使用されている。

しかし、ポリアミド、特にナイロン6, 66は、  
比較的高い温度で塩化カルシウムと接触すると、

その成形品にクラックが生じる恐れがある。

従って、ポリアミド特に自動車部品に使用され  
るナイロン6, 66には、道路の凍結防止剤とし  
て用いられる塩化カルシウムに対し、優れた耐性  
を有することが要望される。

本発明者らは、耐塩化カルシウム性ポリアミド  
組成物を開発することを目的とし、鋭意研究を行  
なった。その結果、ナイロン6または66に、ナ  
イロン12, 11, 6・10または6・12を特定量  
配合したポリアミド組成物は、極めて優れた耐塩  
化カルシウム性を有すことを知見し、本発明に到  
達した。

すなわち本発明は、(a) ナイロン6または66  
を65～95重量部、および(b) ナイロン12,  
11, 6・10および6・12から選ばれるナイロン  
を35～5重量部からなる耐塩化カルシウム性に  
優れたポリアミド組成物を提供するものである。

本発明におけるナイロン6または66は、余り  
相対粘度が低いと成形品の機械的強度が低下する  
ため、相対粘度が(JIS-K-6810, 以下同様)

2.2以上、特に3～5のものがよい。一方、ナイロン12、11、6・10または6・12は、通常18～5の相対粘度を有するものが使用される。

これらナイロンは、ナイロン6または66を65～95重量部好ましくは70～90重量部、ナイロン12、11、6・10および6・12から選ばれるナイロンを35～5重量部好ましくは30～10重量部の範囲になるように配合される。ナイロン12、11、6・10または6・12の配合量が、前記下限値より少ない場合には、成形品の耐塩化カルシウム性が改善されず、またその配合量が前記上限値より多い場合には、組成物の成形が困難で、成形物に銀糸現象が生じる。

なお、ナイロン6または66と、ナイロン12、11、6・10または6・12とは相溶性が悪く、両者を熔融混練した場合紐状にならず、ペレット化するのが難しい。従って、ナイロンの配合は、ナイロン6または66のポリマーペレットと、ナイロン12、11、6・10または6・12のポリマーペレットとを、ドライブレンドすることにより

類のものが有用で、その金属塩の金属種としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛などが挙げられる。

また本発明の組成物は、目的に応じて染料、顔料、充填剤、核剤、繊維状物、可塑剤、滑剤、発泡剤、耐熱剤、耐候剤および難燃剤などを適量添加してもよい。

本発明では、前記のようにナイロン6または66のポリマーペレットと、ナイロン12、11、6・10または6・12のポリマーペレットとを、ドライブレンドした後、樹脂温度、225～300℃、射出圧力300～800 Kg/cm<sup>2</sup>、金型温度30～80℃の条件で射出成形することにより、成形品を得ることができる。また、圧縮成形などの公知の成形法にも適用することができる。

本発明のポリアミド組成物は、ナイロン6、66の一般物性が大きく損なわれることなく、耐塩化カルシウム性に極めて優れているため、特に自動車部品としての用途に適する。

次に、本発明の実施例および比較例を挙げる。

行なうのが好ましい。

本発明において、ナイロン6を用いたポリアミド組成物はナイロン6単体に比較し、耐衝撃強度がやや低下する傾向にある。従って本発明では、特にナイロン6を用いる場合に耐衝撃強度の低下を防止するために、エチレン系共重合体を、100重量部のナイロン6当り、1～30重量部配合することもできる。このエチレン系共重合体は、エチレン、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボンおよび不飽和カルボン酸金属塩のモノマー単位からなる共重合体であり、たとえば、特公昭54-4743号公報に記載の方法に従って製造することができる。不飽和カルボン酸エステルとしては、炭素数3～8個を有する不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、1-エチルアクリル酸などの低級アルキルエステルが好ましく、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、1-エチルアクリル酸メチルなどが挙げられる。また不飽和カルボン酸としては、前記

#### 実施例1

5ガロン缶に、相対粘度3.6を有するナイロン6のペレット（商品名：UBEナイロン1022B）80重量部と、相対粘度2.5を有するナイロン12（商品名：UBE3024B）20重量部を入れ、5分間缶を回転させた。

得られた混合ペレットを、

シリンダー温度：210℃（ホッパー側）－  
240℃－240℃－240℃  
（ノズル側）

金型温度：80℃

射出圧力：700 Kg/cm<sup>2</sup>（1次圧）－650  
Kg/cm<sup>2</sup>（2次圧）－150 Kg/cm<sup>2</sup>  
（背圧）

成形時間：10秒（射出）－30秒（冷却）－  
3秒（中間）

スクリー回転数：77 rpm

の各条件で射出成形し、長さ5インチ、幅1/2インチおよび厚味1/8インチのテストピースを得た。

このテストピースの中央に、塩化カルシウム飽和水溶液を含浸させた10mm角の戸紙をのせ、

室温に6.5時間→-30℃に4時間→室温に0.5時間→-30℃に4時間→室温に0.5時間→70℃(相対湿度90%,なお、その他の工程では湿度コントロールを行っていない。)に3時間→室温に0.5時間、

の各放電を1サイクルとする処理を連続10サイクル行なった。その結果、テストピースには全くクラックの発生は認められなかった。

#### 実施例2, 3

ナイロン6と12のペレットの配合割合を、実施例2ではナイロン6のペレット85重量部、ナイロン12のペレット15重量部に、また実施例3ではナイロン6のペレット70重量部、ナイロン12のペレット30重量部に、各々変えた他は、実施例1と同様の操作で実験を行なった。

#### 比較例1

ナイロン6単体を用い、実施例1と同様の操作

エチレン系共重合体の配合量を12重量部に変えた他は、実施例4と同様の操作で実験を行なった。

第1表に、実施例1～5および比較例1におけるテストピースのクラック発生の有無と一般物性を示す。

で実験を行なった。

#### 実施例4

5ガロン缶に、相対粘度3.4を有するナイロン6のペレット74重量部、相対粘度2.5を有するナイロン12のペレット20重量部、およびエチレン95.0モル%,メタクリル酸ノルマル0.3モル%,メタクリル酸2.3モル%,メタクリル酸のマグネシウム塩2.1モル%およびナトリウム塩0.4%のモノマー単位からなるエチレン系共重合体6重量部を入れ、3分間缶を回転させた。

得られた混合ペレットを、シリンダー温度を220℃(ホッパー側)→250℃→260℃→260℃(ノズル側)とした他は、実施例1と同じ条件で射出成形した。次いで、得られた長さ5インチ、幅1/2インチおよび厚味1/8インチのテストピースを用い、実施例1に示した各放電を1サイクルとする処理を連続10サイクル行なった。

#### 実施例5

ナイロン6のペレットの配合量を68重量部に

第 1 表

試料番号	ポリマー組成物(重量部)		クラックの発生の有無	機械的性質					引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )
	ナイロン6	ナイロン12	エチレン系共重合体	引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸び(%)	引張伸び(%)	引張伸び(%)	引張伸び(%)	
1	80	20	0	650	200以上	22100	890	2400	3.7
2	85	15	0	680	2	23100	910	23500	5.9
3	70	30	0	620	2	21600	850	22100	3.0
4	74	20	6	610	2	—	850	21700	1.0
5	68	20	12	540	2	—	740	19000	2.21
比較例1	100	0	0	720	2	24500	1030	22000	8.0

\*: 絶電状態のテストピースを用いASTM法によって測定。  
また、一印は、測定していないことを示す。

## 実施例 6 ~ 8

ナイロン 12 に代えて、相対粘度 1.85 を有するナイロン 11 (実施例 6)、相対粘度 2.65 を有するナイロン 610 (実施例 7)、相対粘度 2.76 を有するナイロン 612 (実施例 8) を、各々 20 重量部用いた他は実施例 1 と同様の操作で実験を行なった。

その結果、いずれのテストピースにも、10 サイクル目までの処理において、全くクラックの発生は認められなかった。

## 実施例 9

5 がロン伍に、相対粘度 3.55 を有するナイロン 66 のペレット (商品名: UBE ナイロン 2026B) 80 重量部と、相対粘度 2.5 を有するナイロン 12 のペレット (商品名: UBE ナイロン 3024B) 20 重量部を入れ、3 分間伍を回転させた。

得られた混合ペレットを、

シリンダー温度: 240°C (ホッパー側) - 270°C - 270°C - 280°C (ノズル側)

った。

## 比較例 2

ナイロン 66 単味を用い、実施例 9 と同様の操作で実験を行なった。

第 2 表に、実施例 9 ~ 11 および比較例 2 におけるテストピースのクラック発生の有無と一般物性を示す。

金型温度: 80°C

射出圧力: 700 kg/cm<sup>2</sup> (1 次圧) - 650 kg/cm<sup>2</sup> (2 次圧) - 100 kg/cm<sup>2</sup> (背圧)

成形時間: 10 秒 (射出) - 30 秒 (冷却) - 3 秒 (中間)

スクリー回転数: 77 rpm

の各条件で射出成形し、長さ 5 インチ、幅 1/2 インチおよび厚味 1/8 インチのテストピースを得た。

このテストピースを用い、実施例 1 に示した各放置を 1 サイクルとする処理を連続 10 サイクル行なった。その結果、テストピースには全くクラックの発生は認められなかった。

## 実施例 10, 11

ナイロン 66 と 12 のペレットの配合割合を、実施例 10 ではナイロン 66 のペレット 85 重量部、ナイロン 12 のペレット 15 重量部に、また実施例 11 ではナイロン 66 のペレット 90 重量部、ナイロン 12 のペレット 10 重量部に、各々変えた他は、実施例 9 と同様の操作で実験を行な

	ASTM D (重量部)		一般物性					クラック発生の有無	ASTM D (重量部)
	ナイロン 66	ナイロン 12	引張り強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	引張り伸び (%)	引張り弾性係数 (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ伸び (%)		
例 9	80	20	770	40	27700	1040	2400	45	80
例 10	85	15	790	110	28600	*	28500	47	85
例 11	90	10	800	70	26200	1070	28800	45	90
比較例 2	100	0	780	40	30000	1100	20000	40	100

\*: 絶縁状態のテストピースを用い ASTM 法によって測定。

実施例 12 ~ 14

ナイロン 12 に代えて、相対粘度 1.85 を有するナイロン 11 (実施例 6)、相対粘度 2.65 を有するナイロン 6:1.0 (実施例 7)、相対粘度 2.76 を有するナイロン 6:1.2 (実施例 8) を、各々 20 重量部用いた他は、実施例 9 と同様の操作で実験を行なった。

その結果、いずれのテストピースには、10 サイクル目までの処理において、全くクラックの発生は認められなかった。

特許出願人 宇部興産株式会社